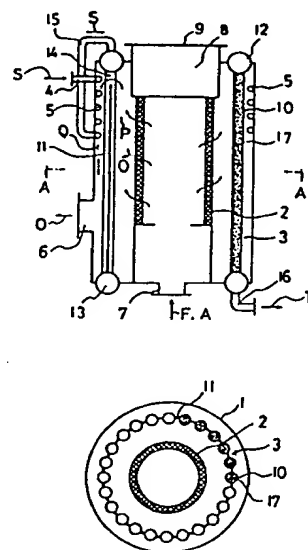


(54) METHOD AND DEVICE FOR REFORMING METHANOL

(11) 4-160002 (A) (43) 3.6.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-283820 (22) 22.10.1990
 (71) TAKUMA SOUGOU KENKIYUUSHIYO K.K.
 (72) NOBUTAKA TSUCHIMOTO(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C01B3/32, B01J23/40, B01J23/89

PURPOSE: To reduce the generation of by-product CO gas and to miniaturize the device by setting a cylindrical combustion catalyst in a reaction part, passing a gaseous fuel and air through the catalyst, superheating the mixed vapors of methanol and water with the generated combustion gas and supplying the mixed vapors to the reaction part.

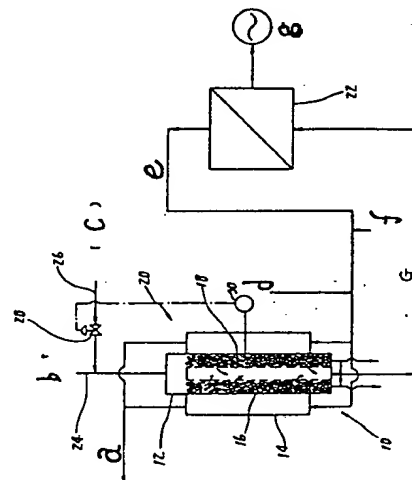
CONSTITUTION: A raw gas S consisting of the mixed vapors of methanol and water is passed through a reaction space (e.g. reaction tubes 10,...) packed with a reforming catalyst 17, and the catalyst 17 is externally heated to obtain the hydrogen-rich reformed gas T. The following means are used in this methanol reforming method. Namely, a combustion catalyst 2 is placed close to the reaction space forming material (e.g. reaction tubes 10,...), and a gaseous fuel F and air A are passed through the catalyst 2 and burned. The generated combustion gas O is freely circulated around the materials 10,... to heat the catalyst 17, a superheating pipe 5 for the raw gas S is provided in the passage Q for the combustion gas O, and the raw gas S heated in the superheating pipe 5 is supplied into the reaction spaces 10,....

**(54) METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING HYDROGEN**

(11) 4-160003 (A) (43) 3.6.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-282981 (22) 19.10.1990
 (71) KAWASAKI HEAVY IND LTD (72) YOSHIKI TAKATANI(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C01B3/56, B01D53/22, B01J23/46, C01B3/38

PURPOSE: To simultaneously promote a reaction and control the temp. and to excellently follow a change in load in the production of hydrogen by steam-reforming hydrocarbons by using a non-equilibrium reactor by the separation of hydrogen and combining the partial oxidation of a raw gas to be reformed.

CONSTITUTION: The raw gas 24 to be reformed consisting essentially of hydrocarbons is supplied to the reaction tube 12 of a fuel reformer 10 packed with a reforming catalyst 18, the catalyst bed 18 is heated 14 from outside the reaction tube 12, oxygen or air 26 is added to the raw gas 24 at the inlet of the bed 18, and the bed 18 is internally heated by the partial oxidation of the raw hydrocarbons to produce the hydrogen-rich reformed gas G. The following means are added in this steam-reforming method. Namely, at least a part of the reaction tube 12 is formed with a hydrogen passable membrane 16, the generated hydrogen is passed through the membrane 16 and separated from the system, and the amt. of oxygen or air to be added for the partial oxidation is controlled (flow control means 28) to optimize the reaction temp. of the bed 18.



20: membrane reactor, 22: fuel cell, 30: temp. indicating controller, (a): combustion gas, (b): hydrocarbon plus steam, (c): oxygen or air, (d): combustion air, (e): fuel cell off gas, (f): combustion supporting natural gas, (g): electric power

(54) OXIDE SUPERCONDUCTOR AND ITS PRODUCTION

(11) 4-160004 (A) (43) 3.6.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-282178 (22) 19.10.1990
 (71) CHIYODENDOU HATSUDEN KANREN KIKI ZAIRIYOU GIJIYUTSU KENKIYUU KUMIAI
 (72) TAKASHI YOSHIDA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C01B13/14, C01G29/00, C30B29/22, H01L39/24

PURPOSE: To obtain a stable oxide superconductor having a high critical temp. and a high critical current density especially in a magnetic field by forming an oxide superconducting layer on a substrate through an oxide having a perovskite crystal structure.

CONSTITUTION: In the oxide superconductor having a substrate and an oxide superconducting layer formed on the substrate, the oxide superconducting layer is formed through an oxide having a perovskite crystal structure. The oxide to be interposed between the substrate and the oxide superconducting layer preferably has a perovskite crystal structure contg. at least one kind among Ca, Sr and Ba and at least one kind among Mn, Ga, Ti, Cu, Co, Ni and Fe. The thickness of the oxide layer as the intermediate layer and that of the oxide superconductor layer formed thereon are preferably controlled to $\geq 5\mu\text{m}$. A metallic substrate is preferably used as the substrate.

⑫ 公開特許公報(A)

平4-160003

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)6月3日

C 01 B 3/56
B 01 D 53/22
B 01 J 23/46
C 01 B 3/38

3 1 1 M

Z 9041-4G
8822-4D
8017-4G
9041-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭発明の名称 水素製造方法及び装置

⑮特 願 平2-282981

⑯出 願 平2(1990)10月19日

⑰発明者 高 谷 芳 明 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工場内
⑰発明者 伊 東 速 水 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工場内
⑰発明者 久 保 幸 雄 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工場内
⑰出 願 人 川崎重工業株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号
⑰代 理 人 弁理士 塩 出 真一

明 細 書

1. 発明の名称

水素製造方法及び装置

2. 特許請求の範囲

1 炭化水素を主成分とする改質原料ガスを、改質触媒を充填した燃料改質装置の反応管に供給するとともに、反応管外部から改質触媒層を加熱し、同時に改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素又は空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により、改質触媒層内部から加熱して水素リッチな改質ガスを製造する水蒸気改質方法において、

反応管の少なくとも一部を水素透過膜で形成し、生成した水素を水素透過膜を通過させて反応系から分離するとともに、改質触媒層の反応温度が最適となるように、部分酸化用に添加する酸素量又は空気量を制御することを特徴とする水素製造方法

2 水素透過膜として、耐熱性多孔質セラミックス膜を用いることを特徴とする請求項1記載

の水素製造方法。

3 改質触媒として、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素、酸化アルミニウムからなる群より選ばれた酸化物を主成分とする耐熱性無機質からなる多孔質の触媒担体に、ロジウムを担持して形成した触媒を使用することを特徴とする請求項1又は2記載の水素製造方法。

4 改質触媒を充填し、炭化水素と水蒸気と酸素又は空気を導入する反応管(12)と、この反応管(12)を外部から加熱する加熱器(14)とを備えた水蒸気改質装置において、

反応管(12)の少なくとも一部が水素透過膜(16)で形成され、原料供給管(24)又は反応管(12)に接続された酸素供給管(26)又は空気供給管に、改質触媒層の温度により作動する流量調節手段(28)が設けられたことを特徴とする水素製造装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、炭化水素を主成分とする改質原料ガ

スを燃料改質装置（リフォーマー）に供給して水蒸気改質し、同時に、原料炭化水素を部分酸化して改質触媒層を内部から加熱し、水素リッチな改質ガスを製造する水蒸気改質方法において、生成した水素を水素透過膜を通過させて反応系から分離するとともに、部分酸化用に添加する酸素量又は空気量を制御することにより、熱力学的平衡関係に律速されず、高い反応率で水素を製造することができる、負荷変化追従性に優れた方法及び装置に関するものである。

〔従来の技術〕

天然ガス等の炭化水素のスチームリフォーミング反応は、大きな吸熱を伴い、高温条件下で操作される。したがって、反応管材料の耐熱温度限界付近での操業となるため、原料となる炭化水素とスチームとによるスチームリフォーミング反応以外に、触媒層への熱供給手段として、空気又は酸素を吹き込み、部分酸化（発熱）させる方法が知られている（特開平2-160603号公報、特開平1-186570号公報参照）。

進と温度制御とを同時に達成できるようにし、負荷変化追従性に優れた水素製造方法及び装置を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

上記の目的を達成するために、本発明の水素製造方法は、炭化水素を主成分とする改質原料ガスを、改質触媒を充填した燃料改質装置の反応管に供給するとともに、反応管外部から改質触媒層を加熱し、同時に改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素又は空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により、改質触媒層内部から加熱して水素リッチな改質ガスを製造する水蒸気改質方法において、

反応管の少なくとも一部を水素透過膜で形成し、生成した水素を水素透過膜を通過させて反応系から分離するとともに、改質触媒層の反応温度が最適となるように、部分酸化用に添加する酸素量又は空気量を制御することの特徴としている。

水素透過膜としては、耐熱性多孔質セラミックス膜を用いるのが望ましい。

また、改質触媒として、酸化ジルコニウム、酸

また、水素選択透過膜を反応管内に組み込み、生成ガスから水素を分離し、ル・シャトリエ（Le Chatelier）の反応平衡の原理に従い、反応を促進する非平衡型反応器により、低い反応温度でも、高い転化率で水素を製造することができる方法が知られている（特開平1-219001号公報、特開昭64-42301号公報参照）。

〔発明が解決しようとする課題〕

燃料電池用の水素を製造する場合には、高い負荷変化追従性が要求される。反応管が複数本であったりすると、加熱温度の不均一により、反応管耐熱温度を超えてしまい、反応管破損トラブルを引き起こすことがある。

このように、高温下で大きな吸熱を伴う炭化水素（天然ガス等）のスチームリフォーミング反応では、反応管材料の耐熱制限、高効率化のため、反応温度の低減が望まれている。

本発明は上記の諸点に鑑みなされたもので、水素分離による非平衡型反応器を用いる方法と、部分酸化反応による方法とを組み合わせ、反応促

化マグネシウム、酸化珪素、酸化アルミニウムからなる群より選ばれた酸化物を主成分とする耐熱性無機質からなる多孔質の触媒担体に、ロジウムを担持して形成した触媒を使用するのが望ましい。この改質触媒は、低温域での活性に優れ、かつ、部分酸化反応に対しても高活性を示す。

そして、本発明の水素製造装置は、第1図を参照して説明すれば、改質触媒を充填し、炭化水素と水蒸気と酸素又は空気を導入する反応管12と、この反応管12を外部から加熱する加熱器14とを備えた水蒸気改質装置において、

反応管12の少なくとも一部が水素透過膜16で形成され、原料供給管24又は反応管12に接続された酸素供給管26又は空気供給管に、改質触媒層の温度により作動する流量調節手段28が設けられたことを特徴としている。

本発明においては、部分酸化発熱反応を併発させ、この反応により発熱した熱エネルギーをスチームリフォーミング反応の吸熱に利用し、メンバーリアクターにより、反応が促進される分だけ、

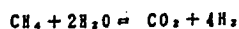
熱供給を迅速に行うことができ、かつ、改質負荷変化への追従性を向上させることができる。

(実施例)

以下、図面を参照して本発明の好適な実施例を詳細に説明する。ただしこの実施例に記載されている構成機器の形状、その相対配置などは、とくに特定の記載がない限りは、本発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではなく、単なる説明例にすぎない。

第1図は本発明の方法を実施する水素製造装置の一実施例を示し、第2図はメンブレンリアクターの詳細断面を示している。10は水蒸気改質装置で、炭化水素と水蒸気と酸素又は空気とを導入する反応管12と、この反応管12を外側から加熱する加熱器14とからなっている。反応管12の内部には、多孔質担体の表面に耐熱性多孔質セラミックスからなる水素透過膜16をコーティングした管状体が設けられ、この管状体の外壁と反応管12の内壁との間に改質触媒が充填されて改質触媒層18を形成して、メンブレンリアクター

合金膜等)を挿入し、外部からの触媒層の加熱により、下記の炭化水素のリフォーミング反応を行わせる。また、原料に炭化水素とスチーム以外に、酸素(又は空気)を混合し、部分酸化発熱反応を起こさせ、負荷変化時に、触媒層内部から直接加熱し、負荷追従性を向上させる。



上記の反応は、熱力学的平衡条件(温度、圧力、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 原料モル比等)により、到達可能な反応率が決まってしまうのが、従来の“平衡型反応器”である。

ところが、 H_2 を選択的に透過する膜材を組み込んだメンブレンリアクター20では、上記の反応式の右辺の H_2 を反応の系外に分離除去していくため、熱力学的な平衡(バランス)が崩れるので、ル・シャトリエーブラウンの法則(Le Chatelier-Braun's law)で一般的に知られるように、反応は系の状態を熱力学的平衡に戻す方向、即ち、消失した H_2 を生成する前記反応式の右辺側に進むようになる。このような“非平衡型反応器”である

20が構成されている。22は燃料電池である。

水素透過膜16を透過した H_2 リッチガスと、水素透過膜16を透過せずに改質触媒層18を通過した H_2 プアーガスとは、メンブレンリアクター20の出口部で混合して、改質ガスとして燃料電池22に供給される。なお、 H_2 リッチガスと H_2 プアーガスを混合せずに、 H_2 リッチガスのみを改質ガスとして燃料電池22に供給する場合もある。

管状体の全部を水素透過膜でコーティングしてもよく、又は管状体の一部を水素透過膜でコーティングしてもよい。

原料供給管24又は反応管12には酸素供給管26又は空気供給管が接続されており、この酸素供給管26に、改質触媒層18の温度により作動する流量調節手段28が設けられている。30は温度指示調節器である。

つぎに、メンブレンリアクター20の作用について詳細に説明する。

改質触媒層18の内側に、 H_2 ガスを選択的に透過する耐熱性の膜材(セラミックス多孔質膜、Pd

メンブレンリアクター20を用いれば、従来の平衡型の反応器よりも、低温で高反応率が達成できる。

なお、第1図において、メンブレンリアクター20出口で、膜透過側の H_2 リッチガスと、未透過側の H_2 プアーガスを混合して、燃料電池用燃料として利用しているが、反応系(内)というのは、この場合、メンブレンリアクター内であり、これを出たガスは反応系外にあるため、混合しても反応平衡には関係ないことになる。

また、部分酸化反応を併用しているので、空気を酸化剤とした場合、 O_2 は部分酸化反応($\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)により消費されるが、 N_2 は不活性ガスとして改質ガス中に残存し、 H_2 ガスの分圧を低下させるため、燃料電池用の燃料としては、 H_2 分圧が高い方が発電効率が高くなる。このため、残 N_2 を分離して燃料電池に供給する方が好ましい。

したがって、このような部分酸化反応を併用し

ているので、上記のように、膜で分離したガスを混合しないで、膜を透過した H_2 リッチガスを燃料電池に供給するシステムとする方が好ましい。

このように、メンブレンリアクター20を用いることにより、改質ガス中の H_2 分圧を向上させ、燃料電池の発電効率を高めるという効果も奏される。

つぎに、耐熱性多孔質セラミックス膜の製造方法について説明する。アルミナ系のセラミックス多孔質 H_2 分離膜を第3図のフローチャートに示すような手順で試作した。以下に、その詳細な説明を行う。

(1) セラミックス多孔質担体

外径10mm、内径8mmの Al_2O_3 を主成分とする多孔質管をセラミックス多孔質担体として用いた。この多孔質担体は、0.2~2.0 μm の分布範囲で平均1.6 μm の細孔径を有していた。

(2) 原料ゾルの調製

アルミニウム・イソプロポキシド(化学式: $Al(OCH(CH_3)_2)_3$)を原料塩とし、これに、0.5

$mol-Al/l$ -液となるように蒸留水を加え、溶解させた後、ロータリーエバポレーターにこのアルミニウム・イソプロポキシド水溶液を充填し、攪拌混合しながら75℃の恒温浴槽で加熱して、24時間かけて加水分解反応を起こさせて、 $\gamma-AlOOH$ (ペーナイト・アルミナ)のゾル溶液を調製した。この $\gamma-AlOOH$ ゾル溶液は、そのまま放置しておくと、ゾル状の白色懸濁液からゲル状(でんぷん糊のような状態)に変質してしまうため、ゾル状態を維持するために、1規定の塩酸水溶液を滴下しながら50℃に加温しつつ混合し、 $pH \approx 2.5$ 程度の酸性にすると、長時間ゾル状態に安定させることができた。

次に、加温・混合中に蒸発した水の分だけ、再度、蒸留水を補充し、所定の Al モル濃度(0.5 $mol-Al/l$ -液)に最終調整した。

(3) ディップ・コーティング

セラミックス多孔質担体の外表面にのみ、ゾル溶液をコーティングさせるため、多孔質体チューブの先端部をゴム栓などで目封じしておいた。

このように準備しておいて、セラミックス多孔質担体を鉛直になるように糸でつり下げ、 $\gamma-AlOOH$ ゾル溶液を入れた円筒状容器(メスシリンダー)に降下させ、ゾル溶液に約10秒間浸漬させた後、1.0 cm/min の一定の引き上げ速度で液から引き上げた。

このような操作(ディップ・コーティング)で、多孔体外表面に均一なゾル溶液をコーティングした。

(4) 乾燥・焼成

ディップ・コーティングした多孔質体チューブを、ダスト等が浮遊していない清浄な室内で、一昼夜、室温下で乾燥させた。乾燥が終了した後、焼成炉にて、50℃/hで800℃まで昇温し、2時間保持した後、徐冷した。この焼成により、多孔質担体表面にコーティングされたアルミナゾルは、 $\gamma-AlOOH$ から $\alpha-Al_2O_3$ あるいは $\gamma-Al_2O_3$ に変成し、数十~数百オングストロームの微細孔を有する緻密なアルミナ薄膜コーティング層が形成された。このようなオングスト

ローム級の微細孔を均一に形成するためには、これまでのディップ・コーティングと乾燥・焼成操作を数回繰り返す必要がある。本例では4~8回繰り返した。

このようなオングストロームオーダーの微細孔をガスが透過する場合、気体分子の平均自由行程よりも孔径が小さいと、クヌーセン(Knudsen)拡散となり、気体分子量の逆数の平方根に比例して、拡散速度が速くなるという原理により、 H_2 のような分子量の小さい気体の方が、 CO_2 のような分子量の大きい気体よりも、多孔質膜を速く透過するため、この透過速度の差により、混合ガスの分離が行われる。

上記の通り試作したアルミナ質多孔質ガス分離膜のガス分離性能を、コーティング回数毎に、 H_2 、 N_2 各のガス成分について測定した結果、第4図のように、ほとんど理論分離係数に近い高性能の膜材が得られた。なお、第4図における q はガスの透過速度($Nml/cm^2膜面積/sec/atm$)である。

(発明の効果)

本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

(1) 炭化水素のリフォーミング反応生成物である水素を、水素透過膜を通して選択的に反応系外に分離することにより、熱力学的平衡関係から得られる反応率以上の高い転化率を得ることができる。また、部分酸化発熱反応を触媒層で起こさせることにより、この熱を不足する反応熱源とすることができる。これにより、水素透過膜を備えた反応器（非平衡型反応器）の反応促進効果を維持するとともに、急激な改質負荷変化への追従性を向上させることができる。

(2) 請求項3では、改質触媒として、リフォーミング反応と部分酸化反応との両反応に対して、低温での活性に優れた触媒を用いているので、上記(1)項の効果をより発揮させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を実施する水素製造装置の一実施例を示すフローシート、第2図は第1図におけるメンブレンリアクターの断面説明図、第

3図はセラミックス多孔質分離膜の製造方法の一例を示すフローチャート、第4図は第3図に示す方法により試作したセラミックス多孔質分離膜のガス分離性能とコーティング回数との関係を示すグラフである。

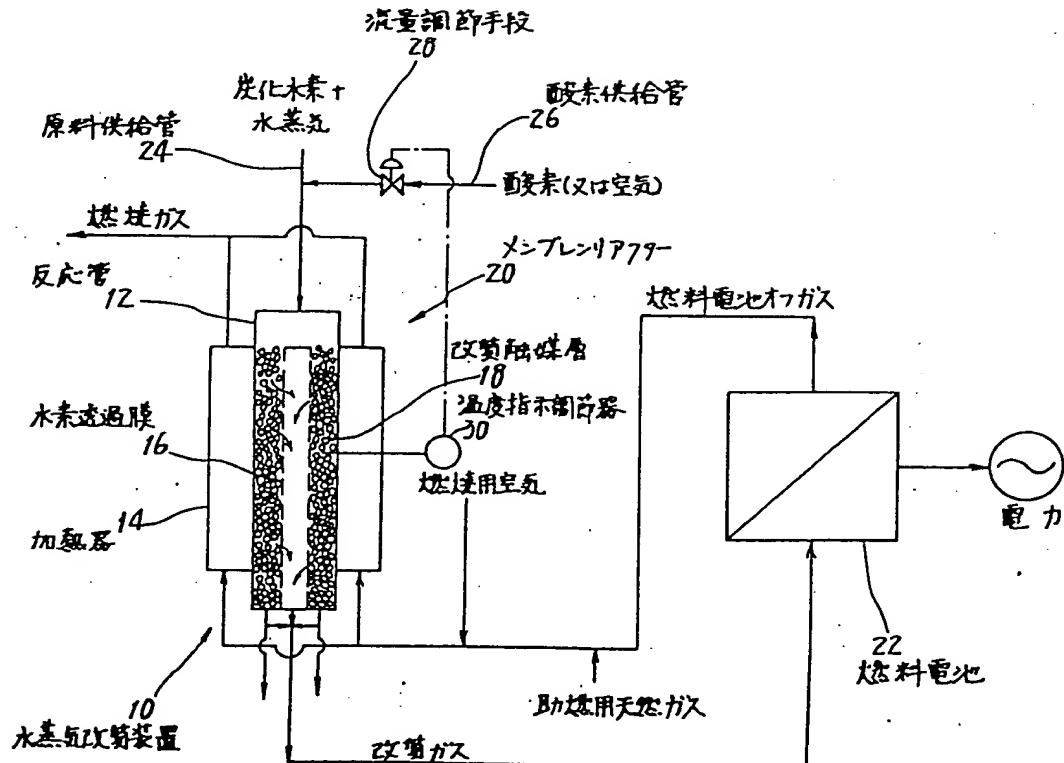
10…水蒸気改質装置、12…反応管、14…加熱器、16…水素透過膜、18…改質触媒層、20…メンブレンリアクター、22…燃料電池、24…原料供給管、26…酸素供給管、28…流量調節手段、30…温度指示調節器

出願人 川崎重工業株式会社

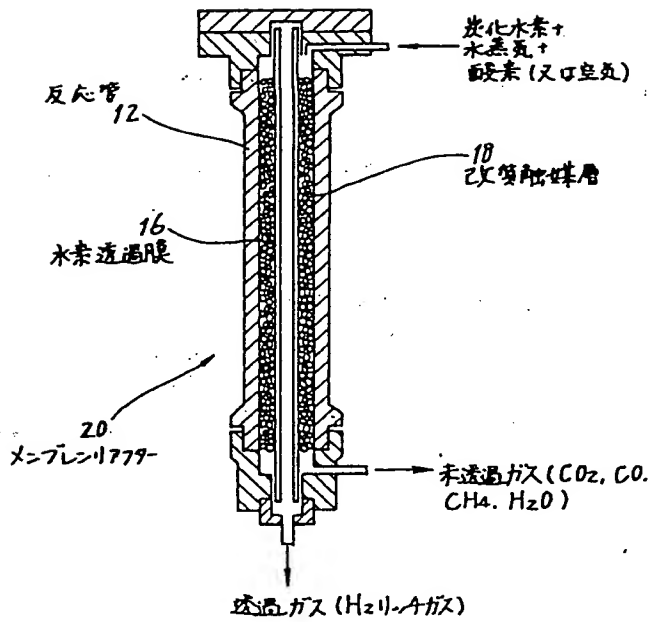
代理人 弁理士 塩出 真



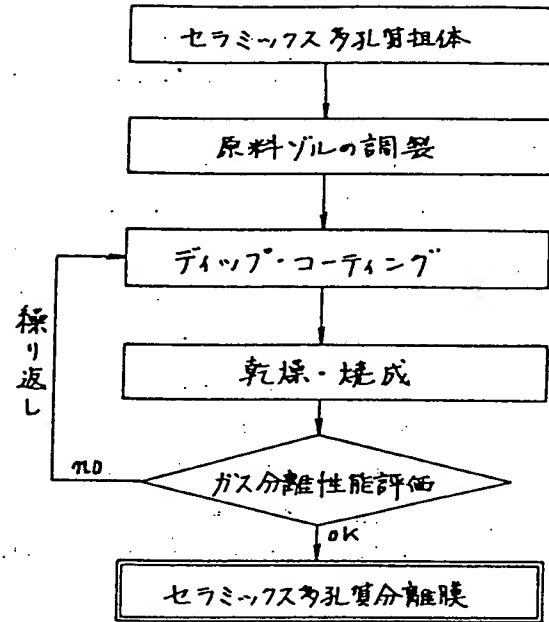
第1図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

